

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-217605

(43)Date of publication of application : 07.12.1984

(51)Int.Cl. C01B 3/38
C01B 3/12
H01M 8/06

(21)Application number : 58-091444

(71)Applicant : BABCOCK HITACHI KK

(22)Date of filing : 26.05.1983

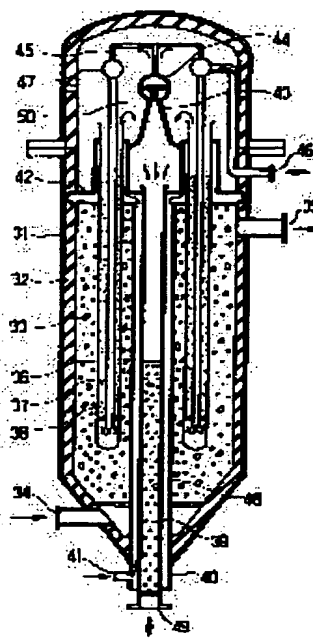
(72)Inventor : MORIMOTO HISASHI

(54) APPARATUS FOR GENERATING HYDROGEN

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled apparatus, having a shift reaction part for CO in addition to a reforming part in a body shell, capable of giving hydrogen from hydrocarbons in a compact apparatus, and having improved economic efficiency.

CONSTITUTION: A raw material hydrocarbon gas is distributed from an inlet nozzle 46 through inlet headers 47 into the respective reaction tubes 37 to make a U-turn at the lowest part. The gas is then introduced into the outer tubes 36 of the reaction tubes 37, passed through a reforming catalyst bed 38 while receiving heat from a combustion catalyst bed 33, subjected to a given reaction and then introduced into a reaction product gas chamber 50. The gas at 700W850° C is used to preheat the respective fluids at a relatively low temperature in the reaction product gas chamber 50. The gas is then led to a product gas discharging pipe 39, cooled to 320W400° C with a cooling medium, put into a shift catalyst bed for CO to increase the hydrogen content in the gas and then discharged from an outlet nozzle 49. On the other hand, water which is the cooling medium is introduced from an inlet nozzle 41 into the apparatus to receive heat from the reaction product gas in the product gas discharging pipe 39 while passing through a cooling medium pipe 40, made to flow upward, into communication pipes 43 to introduce steam separated in a steam separator 44 into the inlet headers 47.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—217605

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 3/38
3/12
H 01 M 8/06

識別記号

庁内整理番号
7918—4G
7918—4G
R 7268—5H

④ 公開 昭和59年(1984)12月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 水素発生装置

① 特 願 昭58—91444

② 出 願 昭58(1983)5月26日

⑦ 発 明 者 森本尙志

呉市宝町6番9号パプコック日

立株式会社呉工場内

⑧ 出 願 人 パプコック日立株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6
番2号

④ 代 理 人 弁理士 中村純之助

明 細 書

1. 発明の名称 水素発生装置

2. 特許請求の範囲

本体シェル内に二重管式反応管群によって構成される炭化水素の改質部を有する水素発生装置であつて、該本体シェル内に、前記改質部から出る高温の反応生成ガスを排出するための二重管からなる排出管を具備し、該排出管の内管に前記反応生成ガスを流すとともに、該排出管の内管と外管との間に形成される流路に、内管を流れる高温の前記反応生成ガスを冷却するに適切な冷却媒体が存在するようになされており、かつ、前記排出管の内管内または内管に接続した個所に、前記反応生成ガス中に含まれる一酸化炭素分を水素に転換するための触媒層を設けたことを特徴とする水素発生装置。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は炭化水素を原料として水素を発生させ

る水素発生装置にかかわり、特に、炭化水素の改質反応により生成された高温の反応生成ガスの熱回収を図るとともに、該反応生成ガス中の一酸化炭素を水素に転換させる機能を具備した水素発生装置に関するものである。

〔発明の背景〕

燃料電池用水素発生装置に用いられる従来の二重管反応管式の改質装置の一例を第1図に示す。第1図において、1は本体シェル、2はトップカバー、3は管板、4は本体フランジ、5はカバーフランジ、11は生成ガス出口ノズル、12はプロセスガス入口ノズル、13は燃焼触媒層、15はキャスタブル、17は燃料—空気入口ノズル、18は燃焼ガス出口ノズル、19は上ぶた、22は二重管式の反応管である。原料である炭化水素は所定量のスチームと混合された後、プロセスガス入口ノズル12から本装置内に入り、反応管22の外管を下方に流れ、所定の改質反応を行った後、反応管22の最下部でUターンして内管を上方に流れ、生成ガス出口ノズル11から本装置外に排出される。

この改質反応により生成される反応生成ガスは、通常700～850℃の高温に加熱されており、その代表的なガス成分は、ドライのvol. %ベースで、例えば水素70～80%、一酸化炭素8～12%、二酸化炭素8～12%のごとくなる。しかるに、通常のプロセスでは、生成されるガス中の水素分をより多くすることが望ましいから、上記生成ガス中の一酸化炭素を、触媒を用い、一酸化炭素とスチームとを反応させて二酸化炭素と水素とを生成させるCOシフト反応を行わせて、水素分に転換する操作が行われる。ところが、その場合の反応生成ガスの温度は320～400℃程度であり、従って前記改質装置から出る高温の反応生成ガスは、シフト反応の温度まで冷却する必要がある。従来はこの冷却のため、反応生成ガスは、改質装置を出た後に熱交換器(図示せず)を用いて熱交換させその後でCOシフト反応器(図示せず)に導入する方法がとられていた。すなわち、従来の水素発生装置は、改質装置に加え、高温にある改質装置出口側の配管、熱交換器、さらにはCOシフト反

応器といった、それぞれ別の機器からなる機器構成を必要としていた。

[発明の目的]

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点をなくし、従来の改質装置からCOシフト反応器までの一連の装置の機能を、それぞれ別個の機器を構成することなく、単一のシェルの中に有する水素発生装置を提供するにある。

[発明の概要]

本発明は、従来品と同様な改質装置を設置した本体シェル内に、該改質装置内の高温の反応生成ガスを排出するため反応生成ガス排出管を設置し該反応生成ガス排出管を二重構造として適切な冷却媒体で冷却させるとともに、反応生成ガスが流れる内管内または内管に接続した個所にCOシフト反応用の触媒を充填させることを要点とするもので、これにより、水素を主成分とする反応生成ガス中に含まれる一酸化炭素を水素に転換させつつ、冷却媒体によって熱回収を行わしめるように図ったものである。

[発明の実施例]

以下、本発明による水素発生装置の一実施例を説明する。第2図にその断面構造を示す。図において、31は本体シェル、32は断熱材を示し、その内側に燃焼触媒が充填されてなる燃焼触媒層33がある。燃料と空気は燃料-空気入口ノズル34より導入され、燃焼触媒層33において燃焼し、所定の熱を反応管外管36に与えた後、燃焼ガス出口ノズル35から排出される。燃焼触媒層33の中には、それぞれ反応管外管36と反応管内管37とからなる複数本の反応管が設置され、かつ外管と内管との間には改質触媒が充填されて改質触媒層38を形成している。各反応管外管36は一端が管板42に接続されており、この管板42は、燃焼ガス側と反応生成ガス側とを仕切る役目をもつとともに、冷却媒体の通路を形成すべく二重構造あるいはパイプ等によって構成されている。管板42には、1本あるいは複数本の生成ガス排出管39が接続され、かつその内側には、適切な量のCOシフト触媒が充填されたCOシフト触媒層48

が設けられている。生成ガス排出管39の外側には冷却媒体管40が設置されている。

次に、動作について説明する。原料ガスは、原料入口ノズル46から装置内に導入され、入口ヘッダ47を介して各反応管に分配され、それぞれ反応管内管37を通り、その最下部でUターンして反応管外管36に入り、燃焼触媒層33から必要な熱を受けつつ改質触媒層38を通して所定の反応を行った後、管板42によって仕切られた反応生成ガス室50に導かれる。この導かれた反応生成ガスは700～850℃といった高温であるため、反応生成ガス室50内に配置された比較的低温の各流体の予熱を行うことができる。反応生成ガス室50内の反応生成ガスは生成ガス排出管39に導かれ、後記するように冷却媒体により冷却され、COシフト反応に適当な温度域320～400℃に達したところでCOシフト触媒層48に入り、生成ガス中のCO(一酸化炭素)は水素に転換され、ガス中の水素分を高めた後、改質ガス出口ノズル49から装置の外に導出される。一方、冷却媒体例

例えば水は、冷却媒体入口ノズル 41 より装置内に導入され、冷却媒体管 40 を通りつつ、生成ガス排出管 39 の中を通る高温の反応生成ガスから熱を受けとり、上方へ流れ、管板 42 を介して、各冷却媒体管 40 から連絡管 43 に入る。この場合、冷却媒体は、連絡管 43 からそのまま外部へ導いてもよいが、例えば水の場合は、これら連絡管 43 を汽水分離器 44 に接続し、ここでスチームを取り出し、このスチームをスチーム連絡管 45 を通して入口ヘッダ 47 へ導入することができる。改質反応においては、原料ガスとスチームを適切な割合で混合することが不可欠のため、この方法は有効な手段となりうる。

第3図および第4図はそれぞれ従来技術と本発明による水素発生設備のシステムフロー図である。従来技術においては、第3図に示すように、原料ガスは、改質炉 51 の高温の生成ガスの熱によって加熱されるボイラ 52 からのスチームと共に該改質炉 51 に導かれ、所定の改質反応により生成された反応生成ガスは、前記ボイラ 52 を経て、

温度を低下してCO変成塔 53 に導かれ、COシフト反応を行った後、生成ガスを得る。これに対し、本発明においては、第4図に示すように、単一の水素発生装置 54 で改質反応とCOシフト反応を行い、生成ガスを得る。この図からもわかるように、本発明による装置はコンパクトであり、従って配置、据付、配管を含めた装置全体のコストは従来装置よりも安価である。

装置からの反応生成ガス性状において、従来は温度 700～850℃、ドライの vol. % ベースで水素 70～80%、一酸化炭素 8～12% であったものが本発明では、一例として、水素 78～85%、一酸化炭素 1～2% となり、水素分を多くすることができた。

上記した実施例の説明では、冷却媒体を水として説明したが、冷却媒体の種類は特に限定されず各々の装置において最も望ましいものを選定してよい。また、前記実施例では、COシフト触媒は生成ガス排出管 39 の中に入れてあるが、COシフト触媒が生成ガス排出管の中に存在することは

本発明の絶対条件ではなく、生成ガスを適切な温度まで冷却した後、該ガスを例えば改質ガス出口ノズル 49 に直結あるいは本装置の一部として設けたCOシフト反応部に導いても、同様の効果を得ることができる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、従来の改質装置の本体シェルと同様な本体シェルの中に、改質部のほかCOシフト反応部を付加することにより、従来のCOシフト反応のための別置の諸機器を含んで構成された水素発生プラントによる生成ガスと同等な水素分の多い生成ガスを、コンパクトな装置によって得ることができ、経済性に優れた水素発生装置を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

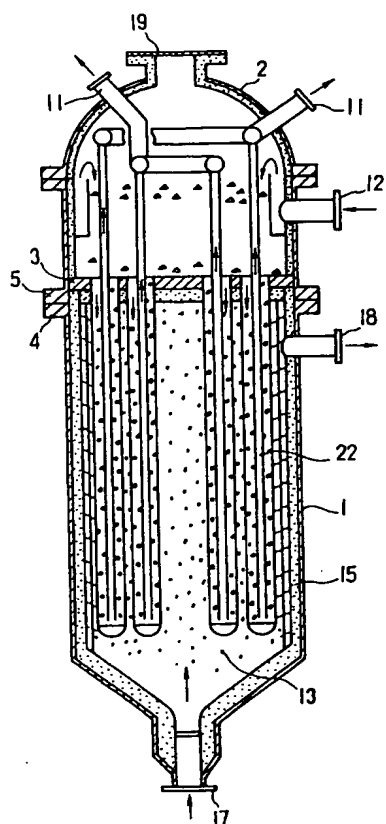
第1図は従来の水素発生用の二重管反応管式改質装置の断面構造図、第2図は本発明による水素発生装置の一実施例の断面構造図、第3図および第4図はそれぞれ従来技術および本発明による水素発生システムを示すシステムフロー図である。

符号の説明

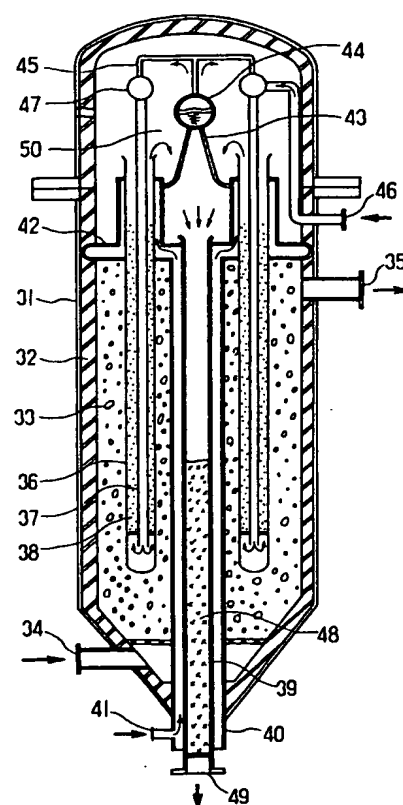
31 … 本体シェル	32 … 断熱材
33 … 燃焼触媒層	
34 … 燃料-空気入口ノズル	
35 … 燃焼ガス出口ノズル	
36 … 反応管外管	37 … 反応管内管
38 … 改質触媒層	39 … 生成ガス排出管
40 … 冷却媒体管	
41 … 冷却媒体入口ノズル	
42 … 管板	43 … 連絡管
44 … 汽水分離器	45 … スチーム連絡管
46 … 原料入口ノズル	47 … 入口ヘッダ
48 … COシフト触媒層	
49 … 改質ガス出口ノズル	
50 … 反応生成ガス室	51 … 改質炉
52 … ボイラ	53 … CO変成塔
54 … 水素発生装置	

代理人弁理士 中村純之助

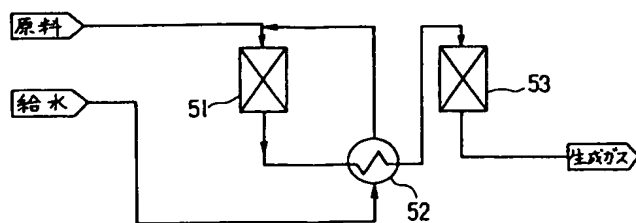
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

